

**Accession Nbr :**

1993-019716 [03]

**Sec. Acc. CPI :**

C1993-008916

**Title :**

Non-toxic, non-polluting aq. rinse compsn. for automatic dishwashers -  
contg. low foaming surfactant, organic acid, poly:carboxylic acid, emulsifier,  
thickener and alkali

**Derwent Classes :**

A97 D15

**Patent Assignee :**

(BEHR/) BEHRENSDORF J

**Inventor(s) :**

BEHRENSDORF J

**Nbr of Patents :**

5

**Nbr of Countries :**

6

**Patent Number :**

EP-523681 A2 19930120 DW1993-03 C11D-003/20 Ger 4p \*

AP: 1992EP-0112124 19920716

DSR: AT CH DE FR IT LI

DE4223265 A1 19930318 DW1993-12 C11D-001/72 4p

AP: 1992DE-4223265 19920716

EP-523681 A3 19930505 DW1994-02 C11D-003/20

AP: 1992EP-0112124 19920716

EP-523681 B1 19981104 DW1998-48 C11D-003/20 Ger

AP: 1992EP-0112124 19920716

DSR: AT CH DE FR IT LI

DE59209547 G 19981210 DW1999-04 C11D-003/20

FD: Based on EP-523681

AP: 1992DE-5009547 19920716; 1992EP-0112124 19920716

**Priority Details :**

1991DE-4123623 19910717

**Citations :**

DE2345834 (Cat. A); EP-340704 (Cat. A); EP-355551 (Cat. A); FR1545299  
(Cat. A);  
No-SR.Pub

**IPC s :**

C11D-001/72 C11D-003/20 C11D-001/06 C11D-003/33 C11D-003/37  
C11D-011/00

**Abstract :**

EP-523681 A

Rinse compsn. for automatic dishwashers contains (by wt.) 5-20% weakly foaming surfactant (I), 2-10% organic acid (II), 3-8% polycarboxylic acid (III), 0-5% nitrilotriacetate (NTA), 3-5% emulsifier (IV), 2-5% thickener (V), 1-4% alkali and the balance water. The compsn. has pH 4-6 (pref. about 5). (III) (serving as water softener and soil dispersant) is a polyacrylic acid and/or copolymer of acrylic acid and maleic acid (Na salt), (V) is a crosslinked polymeric glucose acrylate ester (or its ethoxylate), high mol. wt. polyacrylic acid and/or an acrylic acid-acrylamide copolymer.

USE/ADVANTAGE - Unlike known compsns., these formulationd are nontoxic ('child safe'), well tolerated by the skin and mucosa and non-polluting (no phosphates, bleaches or fillers, good biodegradability) while retaining high activity, even for coffee and tea stains. The compsn. is a clear liq. or gel, easy to handle, esp. to measure o (Dwg.0/0)

**Manual Codes :**

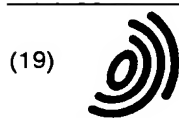
CPI: A12-W12B D11-D01A

**Update Basic :**

1993-03

**Update Equivalents :**

1993-12; 1994-02; 1998-48; 1999-04



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 523 681 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**04.11.1998 Patentblatt 1998/45**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C11D 3/20, C11D 1/72,  
C11D 3/37, C11D 3/33**

(21) Anmeldenummer: **92112124.0**

(22) Anmeldetag: **16.07.1992**

### (54) **Maschinengeschirrspülmittel und Verfahren zu seiner Herstellung**

Automatic dishwashing detergent composition and method for producing the same

Composition détergente pour le lavage automatique de la vaisselle et méthode pour sa production

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT CH DE FR IT LI**

(30) Priorität: **17.07.1991 DE 4123623**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**20.01.1993 Patentblatt 1993/03**

(73) Patentinhaber: **Behrendsdorf, Johannes, Dr.**  
**D-23816 Leezen (DE)**

(72) Erfinder: **Behrendsdorf, Johannes, Dr.**  
**D-23816 Leezen (DE)**

(74) Vertreter: **Eyer, Eckhardt Philipp, Dipl.-Ing.**  
**Patentanwälte Eyer & Linser**  
**Postfach 10 22 10**  
**63268 Dreieich (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 340 704 EP-A- 0 355 551**  
**DE-A- 2 345 834 FR-A- 1 545 299**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 0 523 681 B1**

## Beschreibung

Die Erfindung geht aus von einem ein schwach-schäumendes Tensid sowie eine polymere Polycarbon-säure enthaltenden Maschinengeschirrspülmittel.

Die Reinigung von Geschirr in Geschirrspülmaschinen erfolgt heute generell zwei- oder mehrstufig in zunächst einem Hauptwaschgang unter Einsatz eines Hauptreinigungsmittels und einem oder mehreren Spül-gängen unter Verwendung - zumindest im letzten Spül-gang - eines Klarspülmittels, das in der Regel aus einem netzenden, nichtionogenen Tensid und einer schwachen organischen Säure, im allgemeinen Zitronensäure, besteht und dem die Aufgabe zufällt, für eine gute Benetzung der Geschirroberfläche zu sorgen, um die Bildung von Kalk- oder Reinigungsmittelablagerungen insbesondere auf Gläsern zu verhindern.

An die eingesetzten Mittel werden heute erhöhte Anforderungen in Bezug auf ihre Haut- und insbesondere ihre Umweltverträglichkeit gestellt, wobei insbesondere die bekannten Hauptreinigungsmittel erhebliche Probleme verursachen wegen ihres hohen der Verseifung der Speisefette dienenden, in Form etwa von Natronlauge oder Soda in den Spülmitteln vorliegenden Alkaligehaltes. Daneben enthalten die marktgängigen Geschirrspülmittel Phosphate und Silikate zur Reinigungsverstärkung und Bindung von Wasserhärte, Dichlorisocyanurat als Bleichmittel zur Beseitigung bzw. Überdeckung von durch Tee und Kaffee verursachten Verfärbungen und schließlich ein in der Regel nichtionogenes Tensid als Netzmittel und Dispergator, mit dessen Hilfe der Schmutz von der Geschirroberfläche abgelöst und im Spülwasser in Schwebe gehalten werden soll.

Die bekannten Geschirrspülmittel dieser Art weisen eine Reihe erheblicher Nachteile auf. Ein wesentlicher Nachteil ist der hohe Gehalt an Alkalien mit ihrer stark ätzenden Wirkung auf Haut und Schleimhaut, die die Ursache dafür ist, daß die bekannten Geschirrspülmittel einerseits nicht als "kindersicher" eingestuft werden können und andererseits häufig eine Schädigung der Dekors der Geschirre verursachen. Kindersicherheit kann jedoch heute generell als eine vom Verbraucher als selbstverständlich vorausgesetzte Eigenschaft aller Haushaltsmittel gelten, ebenso ist der Verbraucher heute kaum noch bereit, sich alleine wegen der Nutzbarkeit einer Geschirrspülmaschine auf die Verwendung von maschinenfestem Geschirr zu beschränken. Darüberhinaus verursacht der hohe, bis zu 50% und darüber liegende Phosphatgehalt der bekannten Geschirrspülmittel bekanntlich eine erhebliche Umweltbelastung durch Eutrophierung der Gewässer. Das entsprechende gilt für die in den Mitteln enthaltenen bleichenden Chlorverbindungen. Das eingesetzte Dichlorisocyanurat selbst ist eine toxische und ätzende Substanz, die darüberhinaus - in die Atmosphäre entweichens - Chlor und darüberhinaus Chlorradikale abspaltet, die ihrerseits wiederum toxische Chlorverbindungen bilden können. Hin-

zu kommt schließlich, daß in Geschirrspülmitteln als Tenside Polyoxyethylenpolyoxypropylen-Blockpolymere eingesetzt werden, die nur ungenügend biologisch abbaubar sind und damit ebenfalls eine Umweltbelastung darstellen.

Es ist aus der DE-C-35 32 586 und des korrespondierenden EP-A-217732 bekannt, in Standard-Geschirrspülmitteln dieser Art an Stelle von Phosphat Polyacrylsäure einzusetzen, was jedoch den Einsatz hoher Anteile an Natriumsulfat als Stellmittel erfordert. Eine Verringerung der Umweltbelastung wird hierdurch nicht erreicht. Abgesehen davon, daß die hohe Immision von Natriumsulfat ebenfalls eine erhebliche Umweltbelastung darstellt, handelt es sich bei der Polyacrylsäure um eine biologisch nur außerordentlich langsam abbaubare Substanz. Die stark ätzende Wirkung wird hierdurch nicht gemildert.

Das Geschirrspülmittel ist zwar schwach sauer eingestellt fällt jedoch als pulverförmiges Produkt hoher Konzentration an und verursacht daher Probleme bei der Handhabung. Darüberhinaus ergeben sich große herstellungstechnische Schwierigkeiten.

Das entsprechende gleich gilt für das aus der DE-A-16 28 632 bekannt gewordene Geschirrspülmittel, das zur Beseitigung seiner stark ätzenden Wirkung schwach sauer eingestellt wird, jedoch pulverförmig anfällt und auf den Einsatz hoher Anteile an umweltbelastendem Phosphat als Verstärkungsmittel nicht verzichten kann.

Es ist weiterhin aus der EP-A-355 551 ein pastenförmiges Wasch- und Reinigungsmittel bekannt, das im wesentlichen eine Tensidkombination aus einem Alkylglykosid als nichtionisches Tensid und einem Alpha-Sulfatessigsäuredisalz als anionisches Tensid auf wässriger Basis enthält.

Es ist schließlich aus der FR-B-1 545 299 ein eine Reinigungsphase und eine Spülphase umfassendes Geschirrspül-Verfahren bekannt geworden, bei dem in der Reinigungsphase eine sauer reagierende Mischung aus wasserlöslichen monomeren und/oder polymeren Phosphaten und komplexbildenden organischen Säuren und/oder wasserlöslichen Salzen dieser Säuren und in der Spülphase als aktive Substanz schwach-schäumende Netzmittel und komplexbildenden organische Säuren sowie wasserlösliche Salze dieser Säuren verwendet werden. Diese Mittel sind biologisch schwer abbaubar und stark hautreizend.

Der vorliegenden Erfindung liegt als Aufgabe die Schaffung eines flüssigen Geschirrspülmittels zugrunde, das bei guter Wirksamkeit kindersicher, d.h. absolut untoxisch ist, eine gute Hautverträglichkeit aufweist und keine Umweltbelastung verursacht.

Diese Aufgabe wird mit einem Geschirrspülmittel mit folgenden Merkmalen gelöst.

Das phosphatfreie Maschinengeschirrspülmittel mit einem schwachschäumenden Tensid sowie einer polymeren Polycarbonsäure ist durch folgende Zusammensetzung gekennzeichnet:

- 5 - 20 Gew.-% schwachschäumendes Tensid
- 2 - 10 Gew.-% organischen Säure
- 3 - 8 Gew.-% polymeric Polycarbonsäure
- 0 - 5 Gew.-% Nitrilotriacetat
- 3 - 5 Gew.-% Emulgator
- 2 - 5 Gew.-% Verdicker
- 1 - 4 Gew. % Lauge
- Rest Wasser

und weist einen pH-Wert zwischen 4 und 6, vorzugsweise etwa 5 auf.

Das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel enthält keine Phosphate und toxischen Bestandteile und ist im übrigen biologisch voll abbaubar. Es ist daher kindersicher und umweltverträglich. Es ist darüberhinaus aufgrund seiner schwach saueren Einstellung von guter Haut- und Schleimhautverträglichkeit bei ausgezeichneter Wirksamkeit insbesondere als Maschinenspülmittel. Es hat sich gezeigt, daß durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Geschirrspülmittels auch Tee- und Kaffeeflecken entfernt werden können, so daß auf den bei den bekannten Standardreinigern üblichen Einsatz von Bleichmitteln verzichtet werden kann.

Die Herstellung des Mittels erfolgt erfindungsgemäß in der Weise, daß zunächst der pulverförmige Verdicker mit einem flüssigen nichtionogenen wasserfreien Tensid angeteigt und die so gebildete dispergierte Masse dem flüssigen (gelösten) Tensid zugegeben wird, worauf die Flüssigkeit zum Zwecke der Lösung des Verdickers und Gelierung mittels Alkali bis auf einen pH-Wert von zwischen 4 und 6, vorzugsweise 5 neutralisiert wird.

Durch die Erfindung ist ein Verfahren geschaffen, mit dessen Hilfe unter Verwendung einer pulverförmigen, nicht wasserlöslichen Substanz ein flüssiges Reinigungsmittel hoher Wirksamkeit hergestellt werden kann, das nach Bedarf durch Zugabe von Wasser in jede gewünschte Konzentration gebracht werden kann. Aufgrund der wässrigen Grundlage des Mittels erübrigt sich der Einsatz von Füllstoffen, etwa Natriumsulfat, was in Bezug auf die Umweltverträglichkeit als ein weiterer beachtlicher Vorteil anzusehen ist. Die flüssige bzw. gelartige Konsistenz des Mittels erleichtert seine Handhabung, insbesondere seine Dosierung in außerordentlicher Weise und kommt damit den Gewohnheiten der Verbraucher entgegen, die erfahrungsgemäß die Dosierung einer größeren Menge der Dosierung von Kleinstmengen vorziehen. Es kann damit die häufig bei pulverigen Spülmitteln zu beobachtende Überdosierung praktisch vollständig ausgeschlossen werden. Hinzu kommt, daß das Mittel aufgrund seiner flüssigen Konsistenz aus einer Sprühflasche dosiert werden kann, so daß der Hautkontakt mit dem Mittel weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Darüberhinaus ist bei entsprechender technischer Ausrüstung der Maschine ohne weiteres auch eine automatische Dosierung möglich, die bei Verwendung von pulverförmigen Mitteln nicht oder nur mit erheblichem technischem Aufwand

möglich ist.

Als schwachschäumende Tenside können alle bekannten nicht- oder schwachschäumenden, vorzugsweise biologisch gut abbaubaren Tenside eingesetzt werden, so insbesondere nicht ionogene Tenside des Typs der mit Ethylenoxid und Propylenoxid alkoxylierten Fettalkohole oder endgruppenverschlossene, vorzugsweise endständig methylierte Fettalkoholpolyglykolether, darüberhinaus anionische Tenside des Typs der kurzkettigen Etherkarbonsäuren, die zu einem hohen Anteil in dem Mittel enthalten sein können. Aufgrund hoher Anteile dieser Substanzen kann auf den Einsatz von Phosphaten verzichtet werden, deren - in herkömmlichen Mitteln ausgeübte - Wirkung von dem umweltverträglichen Tensid mit übernommen wird.

Als Säuerungsmittel finden zweckmäßig die Lebensmittelsäuren, vorzugsweise Citronensäure, Weinsäure, Essigsäure, Gluconsäure oder Apfelsäure, einzeln oder in Mischung miteinander Verwendung, während als Wasserenthärter und Schmutzdispersgator mit Vorteil Polyacrylsäure und/oder ein Copolymer aus Acrylsäure und Maleinsäure (Natriumsalz) eingesetzt werden.

Es werden nachstehend einige Beispiele für die Formulierung eines Geschirrspülmittels gegeben:

#### Beispiel 1

Ein phosphatfreies Spülgel besteht aus

- 73 Gew.-% Wasser
- 8 Gew.-% eines Tensides bestehend aus einem Laurylalkohol mit 4 Mol Ethylenoxid und 3 Molen Propylenoxid
- 3 Gew.-% Citronensäure
- 4 Gew.-% eines Copolymers der Acrylsäure und der Maleinsäure. Na-Salz
- 4 Gew.-% Laurylalkohol mit 5 Molen Ethylenoxid
- 2 Gew.-% polymerer Glucoseacrylsäureester, sauer
- 1 Gew.-% Nitrilotriacetat Trinatriumsalz
- 4 Gew.-% Triethanolamin
- 1 Gew.-% Parfüm, Konservierungsmittel, Farbstofflösung

Es werden zunächst der polymere Glucoseacrylsäureester zusammen mit dem Nitriloacetat mit dem Laurylalkohol angeteigt und das restliche Tensid, die Zitronensäure sowie das Copolymer der Acrylsäure und der Maleinsäure in dem vorgelegten Wasser gelöst. Hierauf wird die angeteigte Masse der Lösung unter ständigem Rühren zugegeben. Nach Erzielung einer homogenen Mischung erfolgt die Zugabe des Triethanolamins bis zur Erreichung eines pH-Wertes von etwa 5 unter zunächst Lösung der festen Bestandteile der Mischung und anschließender Gelierung. Es resultiert ein klares, homogenes und lagerstabiles Gel mit einer Viskosität von 5000 mPas bei 20 °C im Rotationsvisko-

simeter. Die Einsatzkonzentration bezogen auf die Gesamtformulierung beträgt 6g/l im Hauptspülgang.

### Beispiel 2

Phosphatfreies Spülgel bestehend aus

57 Gew.-% Wasser  
10 Gew.-% eines Nichtionogenen Tensides der Zusammensetzung Myristylalkohol mit 4 Molen Propylenoxid.  
5 Gew.-% Weinsäure  
5 Gew.-% Polyacrylsäure. Na-Salz  
2 Gew.-% Laurylalkohol. 3 Mol Ethylenoxid  
15 Gew.-% der Dispersion einer hochmolekularen Polyacrylsäure  
4 Gew.-% Triethanolamin  
1 Gew.-% Nitrilotriacetat. Trinatriumsalz  
1 Gew.-% Parfüm Konservierungsmittel, Farbstofflösung

Die Herstellung erfolgt analog zum Beispiel 1. Das Produkt ist ein leicht trübes, homogenes Gel. Der pH-Wert wird mit Triethanolamin auf 5 eingestellt. Die Viskosität beträgt 6000 mPas bei 20 °C im Rotationsviskosimeter. Die Einsatzkonzentration im Hauptreinigungsgang der Geschirrspülmaschine beträgt 5 g/l Waschlauge.

### Beispiel 3

Spülmittel in Gelform bestehend aus

68 Gew.-% Wasser  
6 Gew.-% Citronensäure  
6 Gew.-% Copolymer der Acrylsäure und der Maleinsäure. Na-Salz  
9 Gew.-% Ethercarbonsäure (Alkyl (C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>) polyethylenglykolether (4 EO) methylen-carbonsäure)  
3 Gew.-% Laurylalkoholpolyethylenglykolether (6 EO)  
2 Gew.-% Copolymer der Acrylsäure und des Acrylamid (Verdicker)  
5 Gew.-% KOH. 50 Gew.-%  
1 Gew.-% Parfüm. Konservierungsmittel.

Das Produkt ist ein klares, homogenes und lagerstabiles Gel. Der pH-Wert wird mit KOH auf 5 eingestellt. Die Viskosität beträgt ca. 10.000 mPas bei 20 °C im Rotationsviskosimeter. Die Einsatzkonzentration im Hauptspülgang beträgt 5 g/l.

### Patentansprüche

1. Phosphatfreies Maschinengeschirrspülmittel mit einem schwachschäumenden Tensid sowie einer polymeren Polycarbonsäure, gekennzeichnet durch

folgende Zusammensetzung:

5 - 20 Gew.-% schwachschäumendes Tensid  
2 - 10 Gew.-% organische Säure  
3 - 8 Gew.-% polymere Polycarbonsäure  
0 - 5 Gew.-% Nitrilotriacetat  
3 - 5 Gew.-% Emulgator  
2 - 5 Gew.-% Verdicker  
1 - 4 Gew.-% Lauge  
Rest Wasser

das einen pH-Wert zwischen 4 und 6, vorzugsweise etwa 5 aufweist.

2. Verfahren zur Herstellung eines phosphatfreien Maschinengeschirrspülmittels mit einem schwachschäumenden Tensid sowie einer polymeren Polycarbonsäure aus 5 - 20 Gew.-% schwachschäumendem Tensid, 2 - 10 Gew.-% organischer Säure, 3 - 8 Gew.-% polymere Polycarbonsäure, 0 - 5 Gew.-% Nitrilotriacetat, 3 - 5 Gew.-% Emulgator, 2 - 5 Gew.-% Verdicker, 1 - 4 Gew.-% Lauge sowie Wasser, das einen pH-Wert zwischen 4 und 6, vorzugsweise etwa 5 aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst der pulverförmige Verdicker in einem flüssigen nichtionogenen wasserfreien Tensid angeteigt und die so gebildete dispergierte Masse dem flüssigen (gelösten) Tensid zugegeben wird, worauf die sich bildende Lösung zum Zwecke der Lösung des pulverförmigen Verdickers und Gelierung der Flüssigkeit mittels Alkali, vorzugsweise Triethanolamin, bis auf einen PH-Wert von zwischen 4 und 6, vorzugsweise 5 neutralisiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als schwachschäumendes Tensid mit Ethylenoxid und Propylenoxid alkoxylierte Fettalkohole und/oder endgruppenverschlossene, vorzugsweise endständig methylierte Fettalkoholpolyglykolether und/oder ein anionisches Tensid des Typs kurzkettiger Ethercarbonsäuren, beispielsweise (C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)-Polyethylenglykolethermethylen-carbonsäure Verwendung finden.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Säuerungsmittel eine Lebensmittelsäure, vorzugsweise Citronensäure, Weinsäure, Essigsäure, Gluconsäure oder Apfelsäure, einzeln oder in Mischung miteinander Verwendung findet.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Wasserenthärter und Schmutzdispergator Polyacrylsäure und/oder ein Copolymer aus Acrylsäure und Maleinsäure (Natriumsalz) Verwendung findet.

6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Verdicker ein vernetzter polymerer

Acrylsäureester der Glucose oder ein Ethoxylat hiervon und/oder eine hochmolekulare Polyacrylsäure und/oder ein Copolymer der Acrylsäure mit Acrylamid Verwendung findet.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Neutralisierungsmittel Triethanolamin und/oder Natronlauge und/oder Kalilauge Verwendung finden.
8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Unterstützung der Lösung des Emulgators ein weiterer Emulgator, beispielsweise ein nichtionogenes Fettalkoholethoxylat mit 3 - 8 Mol Ethylenoxid Verwendung findet.

#### Claims

1. Phosphate-free dishwashing detergent composition with a low-foaming surfactant and a polymeric polycarboxylic acid, characterised by the following composition

5 - 20% by weight of low-foaming surfactant  
2 - 10% by weight of organic acid  
3 - 8% by weight of a polymeric polycarboxylic acid  
0 - 5% by weight of nitrilotriacetate  
3 - 5% by weight of emulsifier  
2 - 5% by weight of thickener  
1 - 4% by weight of lye  
Residue water

which has a pH value between 4 and 6, preferably about 5.

2. Method of manufacturing a phosphate-free dishwashing detergent composition with a low-foaming surfactant and a polymeric polycarboxylic acid of 5 to 20% by weight low-foaming surfactant, 2 to 10% by weight organic acid 3 to 8% by weight of a polymeric polycarboxylic acid, 0 to 5% by weight of nitrilotriacetate, 3 to 5% by weight of emulsifier, 2 to 5% by weight of thickener, 1 to 4% by weight of lye as well as water water, which has a pH value of between 4 and 6, preferably about 5, characterised in that firstly the pulverulent thickener is mixed to a paste in a liquid non-ionogenic water-free surfactant, and the dispersed mass so formed is added to the liquid (dissolved) surfactant, whereupon the solution formed is neutralised for purposes of dissolution of the pulverulent thickener and gelification of the liquid by means of alkali, preferably triethanolamine, to a pH value of between 4 and 6, preferably 5.

3. Method according to claim 2, characterised in that

there are used as a low-foaming surfactant fatty alcohols alkoxylised with ethylene oxide and propylene oxide and/or terminal-group closed, preferably terminally methylised fatty alcohol polyglycol ethers and/or an anionic surfactant of the type of short-chained ethercarboxylic acids, for example (C<sub>6</sub> - C<sub>8</sub>) - polyethyleneglycolethermethylene carboxylic acid.

4. Method according to claim 2, characterised in that there are used as acidification agents a foodstuff acid, preferably citric acid, tartaric acid, gluconic acid or malic acid, individually or in admixture with one another.

5. Method according to claim 2, characterised in that there are used as a water hardener and dirt dispersers polyacrylic acid and/or a copolymer of acrylic acid and maleic acid (sodium salt).

6. Method according to claim 2, characterised in that there are used as a thickener a cross-linked polymeric acrylic acid ester of glucose or an ethoxylate thereof and/or a high-molecular weight polyacrylic acid and/or a copolymer of acrylic acid with acrylamide.

7. Method according to claim 2, characterised in that there are used as a neutralising agent triethanolamine and/or soda lye and/or potash lye.

8. Method according to claim 6 and 7, characterised in that in order to reinforce the dissolution of the emulsifier, a further emulsifier is used, for example a non-ionogenic fatty alcoholethoxylate with 3 to 8 Mol ethylene oxide.

#### Revendications

1. Détergent sans phosphate pour machine à laver la vaisselle comprenant un tensioactif faiblement moussant, ainsi qu'un acide polycarboxylique polymère, caractérisé par la composition suivante :

5 - 20 % en poids de tensioactif faiblement moussant  
2 - 10 % en poids d'acide organique  
3 - 8 % en poids d'acide polycarboxylique polymère  
0 - 5 % en poids de nitrilotriacétate  
3 - 5 % en poids d'émulsifiant  
2 - 5 % en poids d'épaississant  
1 - 4 % en poids de lessive alcaline  
le reste d'eau

qui présente un pH compris entre 4 et 6, de préférence d'environ 5.

2. Procédé de fabrication d'un détergent sans phosphate pour machine à laver la vaisselle comprenant un tensioactif faiblement moussant, ainsi qu'un acide polycarboxylique polymère, composé de 5 - 20 % en poids de tensioactif faiblement moussant, 2 - 10 % en poids d'acide organique, 3 - 8 % en poids d'acide polycarboxylique polymère, 0 - 5 % en poids de nitrilotriacétate, 3 - 5 % en poids d'émulsifiant, 2 - 5 % en poids d'épaississant, 1 - 4 % en poids de lessive alcaline, ainsi que d'eau, qui présente un pH compris entre 4 et 6, de préférence d'environ 5, caractérisé en ce que l'épaississant en poudre est d'abord mis en pâte dans un tensioactif liquide, non ionogène et exempt d'eau et la masse dispersée ainsi formée est ajoutée au tensioactif liquide (dissous), après quoi la solution se formant est neutralisée, pour dissoudre l'épaississant en poudre et gélifier le liquide, au moyen d'un alcali, de préférence de triéthanolamine, jusqu'à un pH compris entre 4 et 6, de préférence 5.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme tensioactif faiblement moussant des alcools gras alkoxylés avec de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène et/ou des éthers d'alcools gras et de polyglycols à terminaisons fermées, de préférence à terminaisons méthylées, et/ou un tensioactif anionique du type éthers acides carboxyliques à chaîne courte, par exemple un (C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>)-polyéthylèneglycoléther acide méthylénecarboxylique.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme acidificateur un acide alimentaire, par exemple de l'acide citrique, de l'acide tartrique, de l'acide acétique, de l'acide gluconique ou de l'acide malique, séparément ou en mélange.
5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme adoucissant d'eau et dispersant de saleté un acide polyacrylique et/ou un copolymère d'acide acrylique et d'acide maléique (sel de sodium).
6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme épaississant un ester d'acide acrylique polymère réticulé du glucose ou un éthoxylate de celui-ci et/ou un acide polyacrylique à haut poids moléculaire et/ou un copolymère de l'acide acrylique avec de l'acrylamide.
7. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme neutralisant de la triéthanolamine et/ou de la lessive de soude et/ou de la lessive de potasse.
8. Procédé selon les revendications 6 et 7, caractérisé en ce que, pour faciliter la dissolution de l'émulsi-
- fiant, on utilise un autre émulsifiant, par exemple un éthoxylate d'alcool gras non ionogène avec 3 - 8 Mol d'oxyde d'éthylène.